

WO9005006

Biblio | Desc | Claims | Page 1 | Drawing

esp@cenet

EXTRUSION OF HOLLOW FIBRE MEMBRANES

Patent

Number: WO9005006

Publication

date: 1990-05-17

Inventor(s): KOPP CLINTON VIRGIL (AU); STREETON ROBERT JOHN WILLIAM (AU); KHOO PAUL SOO-HOCK (AU)

Applicant(s):: MEMTEC LTD (AU)

Requested Patent:

 WO9005006

Application

Number: WO1989AU00480 19891110

Priority

Number(s): AU1988PJ01395 19881110

IPC

Classification: B01D13/04 ; B29C47/20 ; B29C47/88 ; B29K105/104 ; B29L23/22 ; C08J9/28

EC

Classification: B01D67/00H10D, B01D69/08, D01D5/24

Equivalents: BR8907137, BR8907138, CA2002798, CA2002799, CN1030169B,

CN1035927B, CN1043636, CN1049108, DE68914149D, DE68914149T,

DE68914156D, DE68914156T, DK166390, DK166490, DK173864B, EP0408688 (WO9005007), A4, B1, EP0423249(WO9005006), A4, B1, HK129694, HK129794, IE62001, IE62012,

JP2981752B2, JP2981770B2, JP3502180T, JP3502661T, KR153450,

 MX171938, MX173564, NO178289B, NO178289C,NO178610B, NO178610C, PT92292, PT92293, WO9005007

Abstract

A process for making a polymeric, porous hollow fibre (21) by heating a mixture of a thermoplastic polymer and a solvent to a temperature and for a time for the polymer and solvent to mutually dissolve, then introducing the molten mixture into an extrusion head adapted to shape the hollow fibre. The shaped fibre is then cooled in the extrusion head to a temperature so that non-equilibrium liquid-liquid phase separation takes place to form a bi-continuous matrix of the polymer and solvent in which the polymer and solvent form two intermingled separate phases of large interfacial surface area. Finally, the solvent is removed from the polymer. The extrusion head for forming the above-mentioned polymeric, porous hollow fibre has an elongated body (17, 18) defining an axial passageway (11) for receiving a lumen-forming fluid (14) and a first annular passage (12) therearound for receiving the molten mixture (15) from which the hollow fibre (21) is formed. A second annular passageway (13) is radially outward of the first annular passageway (12) and receives a coating fluid (16). A third annular passageway (19) receives a cooling fluid and has means (20) for directing the cooling fluid towards the outer surface of the coating fluid (16). The porous polymeric material of the fibre produced by the above-mentioned process has a lacey or filamentous structure consisting of a plurality of polymer strands connected together at spaced apart locations along each strand.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

ATTORNEY DOCKET NUMBER: 5868-027

SERIAL NUMBER: To be assigned

REFERENCE: AF

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公表特許公報 (A)

⑪ 特許出願公表
 平3-502180

⑫ Int. Cl.⁵
 B 01 D 69/08
 67/00
 B 29 C 47/00

識別記号

庁内整理番号
 8822-4D
 8822-4D
 7425-4F※

審査請求 未請求
 予備審査請求 未請求 部門(区分) 2 (1)

(全 11 頁)

⑬ 公表 平成3年(1991)5月23日

⑭ 発明の名称 中空繊維膜の押出

⑮ 特 願 平1-511618
 ⑯ 出 願 平1(1989)11月10日

⑰ 翻訳文提出日 平2(1990)6月29日
 ⑱ 国際出願 PCT/AU89/00480
 ⑲ 國際公開番号 WO90/05006
 ⑳ 國際公開日 平2(1990)5月17日

優先権主張 ⑪ 1988年11月10日 ⑭ オーストラリア(AU) ⑮ PJ 1395
 ㉑ 発明者 コップ, クリントン・バージル オーストラリア国 ニュー・サウス・ウェールズ州 キヤウスル・
 ヒル, サックウェル・ロード 53
 ㉒ 発明者 ストリートン, ロバート・ジョン・ウイリアム オーストラリア国 ニュー・サウス・ウェールズ州 ウィンドソ
 ー, ドルムモンド・ストリート 33
 ㉓ 出願人 メンティツク・リミテッド オーストラリア国 ニュー・サウス・ウェールズ州 サウス・ウイ
 ンドソー, ワン・メンティツク・パークウェイ (番地なし)
 ㉔ 代理人 弁理士 鈴江 武彦 外3名
 ㉕ 指定国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CH(広域特許), DE(広域特許), DK, FR(広域特許), GB
 (広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), NO, SE(広域特許), US

最終頁に続く

請求の範囲

(1) 高分子多孔性中空繊維を製造する方法であつて、
 a) 熱可塑性ポリマーおよび溶媒の混合物を、これらが相溶する温度まで相応の時間加熱する工程と、
 b) 前記溶融混合物を中空繊維の造形に通した押出ヘッドに導入する工程と、
 c) 押出ヘッド内において造形された繊維を、非平衡状態にある液相-液相の相分離が起こるような温度にまで冷却し、前記ポリマーおよび溶媒が大きな界面領域を有する二つの分離相が混合した状態を形成している二連続マトリックスを形成する工程と、
 d) 前記ポリマーから前記溶媒を除去する工程とを具備する方法。
 (2) 中空部形成流体を、前記造形された溶融混合物の中空部に導入する工程をさらに具備する請求項1記載の方法。
 (3) 前記造形された溶融混合物の外表面周囲に被覆流体を導入する工程をさらに具備する請求項1または2記載の方法。
 (4) 前記被覆流体の周囲に冷却流体を導入する工程をさらに具備する請求項3記載の方法。
 (5) 前記押出ヘッドが、前記繊維が成形される第一温度帯と、その成形繊維を冷却および固化させる第二温度帯とを有する前記請求項のうちいずれか一つに記載の方法。
 (6) 前記中空部形成流体および前記被覆流体が前記第一温度帯にある押出ヘッドに導入され、また前記冷却流体が前記

第二温度帯にある押出ヘッドに導入される請求項5記載の方法。

(7) 前記繊維が該中空繊維形状の形成後減少し、初期繊維径に対する最終繊維径の比率が0.25~10の範囲である前記請求項のうちいずれか一つに記載の方法。

(8) 前記繊維が、前記冷却流体の速度とは異なる速度で押出ヘッド中を移動する請求項4記載の方法。

(9) 前記繊維が、前記冷却流体の平均速度の3~4倍速い速度で移動する請求項9記載の方法。

(10) 前記中空部形成流体が、窒素ガスまたは飽和蒸気である請求項2記載の方法。

(11) 前記冷却流体が、大豆油、パラフィン油、落花生油、胡麻油、ボレコ油、カラシ油、オリーブ油、セネカ油、ココナッツ油、コーヒー油、菜種油、コーン油、鶴油、グリセリン、トリオレイン酸グリセリル、トリミリスチン、ジオジオバ油、マカッサ-油、ニーム油、ヒマシ油、萬能油、ベニ油、およびオレイン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、バクセン酸、およびそれらのグリセリンエステルと、それらのナトリウム塩、カリウム塩、およびカルシウム塩との混合物を含む群より選ばれたものである請求項3記載の方法。

(12) 前記冷却流体が、大豆油、水、パラフィン油、落花生油、胡麻油、ボレコ油、カラシ油、オリーブ油、セネカ油、ココナッツ油、コーヒー油、菜種油、コーン油、鶴油、グ

特表平3-502180(2)

リセリン、トリオレイン酸グリセリル、トリミリスチン、ジヨジョバ油、マカッナ油、ニーム油、ヒマシ油、菖蒲根油、ベニ油、およびオレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、バクセン酸、およびそれらのグリセリンエステルと、それらのナトリウム塩、カリウム塩、およびカルシウム塩との混合物を含む群より選ばれたものである請求項4記載の方法。

(13)前記冷却流体が、前記被覆流体と同一である請求項1記載の方法。

(14)前記中空部形成流体が、前記冷却流体および前記被覆流体と同一である請求項13記載の方法。

(15)前記中空部形成流体および前記被覆流体が、前記押出ヘッドに導入される以前に該溶融混合物の温度に加熱される請求項6記載の方法。

(16)前記ポリマーが、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリニッパ化ビニリデン、ポリニ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリ酸化フニニレン、ポリテレフタル酸エチレン、ポリアクリロニトリル、および酢酸セルロースを含む群から選ばれたものである請求項1記載の方法。

(17)前記溶媒が、カチオン性、アニオン性、および非イオン性界面活性剤を含む群から選ばれたものである請求項1記載の方法。

(18)前記溶媒が、ノニルフェノキシエトキシエタノール、

アミンエトキシレート、ポリオキシエチレン(2)オレイルアルコール、セチル-オレイルアルコールのエチルオキシレート化誘導体、エチレンオキシドとトール油の結合物、高分子疊合脂肪酸からの自己乳化誘導体、モノオレイン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、ポリオキシエチレン(P.O.E)ヘキシタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンセチルオレイルアルコール、アトマー-685(ATMER-685)非イオン界面活性剤、ポリオキシエチレン(2)セチルアルコール、ポリオキシエチレン(2)ステリルアルコール、ポリオキシエチレン脂肪アルコール、ポリオキシエチレン(2)合成一級C₁₁／C₁₂アルコールを含む群から選ばれたものである請求項1記載の方法。

(19)前記纖維形成混合物が、酸化防止剤を含む前記請求項のうちいずれか一つに記載の方法。

(20)前記酸化防止剤が、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドキシベンジル)ベンゼン、および可溶性ヒンダードフェノールを含む群より選ばれたものである請求項19記載の方法。

(21)前記ポリマーがポリプロピレンであり、前記溶媒がノニルフェノキシエトキシエタノールであり、該溶媒中のポリマー濃度が15～50重量%である請求項1記載の方法。

(22)中空部形成流体を受容する軸流路を規定する延伸網体部、中空状纖維を形成する溶融混合物を受容する前記軸流路周囲の第一環状流路、被覆流体を受容する前記第一環状流路の半径方向外側の第二環状流路、および冷却流体を受容する

第三環状流路と、前記被覆流体の外表面に前記冷却流体を指向させる手段とを具備する押出ヘッド。

(23)前記軸流路、前記第一環状流路、および前記第二環状流路が前記押出ヘッドの第一部分に位置し、前記第三環状流路が前記押出ヘッドの第二部分に位置する請求項22記載の押出ヘッド。

(24)前記押出ヘッドが前記第一および第二部分に連結した流路を有し、前記第三環状流路が前記連結流路の半径方向外側に位置してそれらの間に指向手段を有する請求項23記載の押出ヘッド。

(25)前記軸流路が、前記第一環状流路へ射出するノズルである請求項22記載の方法。

(26)前記ノズルが前記第一環状流路に関して該ノズルを中心置くため、その外周面に多数の突起を有する請求項22記載の押出ヘッド。

(27)前記第一環状流路が、前記押出ヘッドの軸方向に向かって内方に先細である請求項22記載の押出ヘッド。

(28)前記第一環状流路が第一先細部および第二先細部を有し、第二先細部に比べ第一先細部の方が軸に対する角度がより大きい請求項27記載の押出ヘッド。

(29)前記軸流路および前記第一環状流路が、押出ヘッド内の同じ部分で終わる請求項22記載の押出ヘッド。

(30)前記第二環状流路が一定断面の第一部分と、前記軸流路の軸方向に先細である第二部分とを有する押出ヘッド。

(31)前記指向手段が先細の小孔を有する延伸された環状部

材であって、先細の傾斜が押出ヘッドを通過する纖維の流れ方向に沿って外側に大きくなっている請求項24記載の押出ヘッド。

(32)中空状纖維形成装置であって、

(1)該纖維を形成する溶融混合物を収容するための容器と、

(11)請求項22～31記載のうちいずれかの押出ヘッドと、

(111)前記溶融混合物を前記押出ヘッドに移動させる手段と、

(1v)中空部形成流体を前記押出ヘッドに供給する手段と、

(v)纖維被覆流体を前記押出ヘッドに供給する手段と、(vi)冷却被体を前記押出ヘッドに供給する手段と、

(vii)前記溶融混合物、中空部形成流体、および被覆流体を実質上同じ温度に加熱する手段とを具備する装置。

(33)前記容器と押出ヘッドの間にフィルターをさらに具備する請求項32記載の装置。

(34)四個の押出ヘッドを具備する請求項32記載の装置。

(35)多数のポリマーストランドが各ストランドに沿って離間した場所で相互に結合されてなるレース状またはフィラメント状構造を持つとする多孔性高分子材料。

(36)前記結合の大きさが当該結合位置におけるストランド断面よりも若干大きい請求項35記載の多孔性材料。

(37)前記各ストランドの長さが、該ストランド径の5～50

特表平3-502180(3)

一つに記載の多孔性材料。

(47)請求項1記載の方法によって製造される高分子多孔性材料。

倍である請求項35または36記載の多孔性材料。

(38)前記ストランドのうち少なくとも幾つかの断面形状が円形である請求項35~37のうちいずれか一つに記載の多孔性材料。

(39)前記ストランドのうち少なくとも幾つかの断面形状が梢円形である請求項35~37のうちいずれか一つに記載の多孔性材料。

(40)前記梢円の長軸が短軸の少なくとも10倍である請求項39記載の多孔性材料。

(41)前記ストランドのうち少なくとも幾つかが軸配向し、その軸方向に相互結合したストランドによって通常梢円形の空間が明確に形成される請求項35~40のうちいずれか一つに記載の多孔性材料。

(42)0.1~0.5μmの細孔によって相互に結合した0.1~5μmの多数のセルと、8~20μmの多数の気泡とを含む構造を有する請求項22~28のうちいずれか一つに記載の多孔性材料。

(43)各気泡がかなり多数のセルと連結している請求項42記載の多孔性材料。

(44)前記レース状構造が、前記気泡間の空間を独占している請求項42または43記載の多孔性材料。

(45)一方方向の材料の透過率が逆方向の透過率の3分の1である請求項35~44のうちいずれか一つに記載の多孔性材料。

(46)中空織維形状である請求項35~45のうちいずれか

明細書

中空織維の押出

技術分野

本発明は多孔性中空織維の製造および特にそのような膜を成形する押出ダイの構造に関する。

背景技術

0.01~10μmの範囲にある細孔を有する多孔性高分子構造は通常微細な液滴に使用される。このような膜構造は沈降技術を使って熱可塑性ポリマーから調製され、そして中空織維または平坦なシートを含む様々な形状で成形され得る。

膜形成のための熱的沈降技術は高温の浴槽中ににおける熱可塑性ポリマー浴液の形成で始まる。その後、前記浴液は冷却され、当該ポリマー、浴槽、この浴槽中の該ポリマー濃度、および冷却速度に依る特定の温度で相分離が起こり、液体ポリマーが前記浴槽から分離する。

本來浴液には浴槽および浴槽の存在が必要である。ここで浴槽は連続的な相を構成し、浴槽はこの浴槽中ににおいて分子レベルでランダムに分散している。このような状況はポリマー浴液では殆ど知られていない。長いポリマー鎖はそれ自身屈曲する傾向があり、それぞれが接触する他のポリマー鎖と一緒に時に相互作用を形成するかまたは結合する。これら相互作用は形成と破壊が連続的に起こり、次々に新しい相互作用が形成される。こうしてポリマー浴液が本来の浴液となるこ

とは殆どないが、本来の浴液と混合物の中間状態にある。

多くの場合、どれが浴槽であるかおよびどれが浴槽であるかを示すのも難しい。この技術分野においては、もある相と他の相とが明白に混在せず、光学的に透明であるならば、ポリマーおよび浴槽の混合物を浴液として呼ぶことが実務上容認されている。従って、通常、相分離は光学的に検出可能な分離の存在する点であると考えられる。

ポリマー、浴槽、およびもしされば他成分の熱混合物が、通常の浴槽における浴液または混合物のいずれでもないというさらにつの別の場合が存在する。これは表面活性剤が、ミセルのように配列した構造を形成するのに十分な濃度で存在する場合である。

米国特許明細書4,701,799号において開示された中空織維成形装置は、ポリマーと、ポンプによって押出ダイに供給される前記ポリマーに関して不活性な液体との加熱浴液を包含する液槽を具備する。この中空織維は、ノズルを通じて前記浴液の不活性液体を含む纺糸管(spinning tube)に押出される。この織維と不活性液体は大気中を通過し、同方向に且つ実質上同等の直線速度で纺糸管に至る。

前記装置において該中空織維は浴槽状態で押出され、纺糸管内で成形される。このように不活性液体を浴槽織維に選用することは織維表面の多孔度に対して効果となる。さらに纺糸管の使用は面倒で且つコスト高になる。

発明の説明

本発明の第一の面によると、

a) 熟可塑性ポリマーおよび溶媒の混合物を、これらが相溶する温度まで相応の時間加熱する工程と、

b) 前記溶融混合物を、中空樹脂の造形に適した押出ヘッドに導入する工程と、

c) 押出ヘッド内において造形された樹脂を、非平衡状態にある液相-液相の相分離が起こるような温度にまで冷却し、前記ポリマーおよび溶媒が大きな界面領域を有する二つの分離相が混合した状態を形成しているような二連続マトリックス (bi-continuous matrix) を形成する工程と、

d) 前記ポリマーから前記溶媒を除去する工程とを具備する高分子多孔性中空樹脂の製造方法が提供される。

また本発明では、四重の同心円状流路が設けられた四層型共押出ヘッドを有する中空樹脂製造用押出ダイ組立体も提供される。軸流路 (axial passageway) は中空部形成流体 (lumen forming fluid) を受容し、その外側の流路は膜を形成する前記ポリマーと界面活性剤溶媒の均一な混合物を受容し、さらに外側の同心円状流路は被覆流体 (coating fluid) を受容し、そして最も外側の流路は低温の冷却流体 (quench fluid) を受容する。

各流体は独立した計量ポンプによって押出ヘッドへ流送される。前記四成分は夫々別々に加熱され、断熱され且つ熱トレースされたパイプ (heat traced pipes) 中を流送される。この押出ヘッドは多くの温度帯を有する。前記中空部形成流体、膜形成液厚溶液 (dope)、および被覆流体は、厳密に監視された温度帯において同温度に調整され、ここで該液厚溶

スプローバック法 (lumenal gaseous blowback procedure) が該樹脂を洗浄するのに実施されるとき、間隙の大きさを平均して増大させ、間隙内に留まる物質を容易に除去することを可能にするためである。これらの間隙は一般的に軸方向に伸びた形状で、前記ガスプローバックが適用されるとき、該間隙の大きさを該細孔が軸方向に延伸された形状から一般的な四角形に歪み、間隙の最小径が拡大する。このガスプローバックは該樹脂を延伸し、その間隙の最小径を増すこともあろう。

図面の簡単な説明

本発明をより容易に理解し、実践的な効果を得るために、ここで添付図面を参照する。これらの図面において、

Fig. 1 は本発明の押出ダイの概略図、

Fig. 2 は本発明の一態様による押出ダイ組立品 (assembly) の断面図、

Fig. 3 は Fig. 2 に示された押出ダイ組立品の上部即ち溶融ダイ部の拡大断面図、

Fig. 4 は Fig. 2 に示された押出ダイの下部即ち冷却部の拡大断面図である。

Fig. 5 は Fig. 2 に示された押出ダイ組立品の溶融ダイ部における射出ノズルの拡大断面図、および

Fig. 6 は本発明の一態様による押出装置の概略図である。

Fig. 1 に概要図で示された押出ダイは、その上端に三つの同心円状流路 1 1、1 2 および 1 3 を有する。軸流路 1 1 は窒素ガスのような中空部流体 1 4 を流送し、内側環状流路 1

特表平3-502180 (4)

液を構成する前記ポリマー溶液が形成される。前記冷却流体は冷却帯 (cooling zone) に導入され、ここでその液厚溶液は非平衡状態の液相-液相の相分離を起こし、二液体の大きな中間界面を有する二連続マトリックスを形成する。この界面では前記ポリマー相が固化し、その後小さな中間界面領域を持つ別々の相に凝集分離する。

前記中空樹脂膜は、完全に成形された状態で押出ヘッドを出る。そして、膜製造方法に共通な押出後操作において、この膜から前記界面活性剤を除くこと以外は、更なる成形処理をする必要がない。最終成形膜から前記ポリマーに対する界面活性剤を除くために、このポリマーを溶解しない揮発性溶媒が使用される。

本発明の中空樹脂膜は、レース状 (lacey) またはフィラメント状 (filamentous) 構造を特徴とする。本明細書において“レース状”という語は、その膜が、ストランドに沿った多くの箇所で多数のポリマーストランドが相互に結合することにより構成されていることを意味する。各結合点は該ストランド断面に比べ極端に大きい範囲を有する。各ストランドの長さはストランド径の 5~50 倍で、そのストランドの断面形状は円形から梢円形まで様々である。後者の場合、梢円の長軸が短軸の 5 倍にまでなり得る。レース状またはフィラメント状構造という表現は、二連続構造から誘導された三次元的な円錐状組織棟としても観察化され得る。

本発明の好みの中空樹脂膜は、そのストランドが該樹脂方向に若干配向したレース状構造を有する。これは中空部が

2 は高分子材料と界面活性剤の均一溶液 (または液厚溶液) を流送し、また外側環状流路 1 3 は大豆油のような熱被覆流体 1 6 を流送する。前記中空部流体および被覆流体のいずれも流路 1 2 を流れる前記液厚溶液中に存在する界面活性剤を含まない。Fig. 1 における太線は壁を示し、細線は前記異なる流体間の界面を示している。

前記押出ヘッド 1 0 の上部 1 7 は、厳密に監視された温度帯である。この熱帯 1 7 内において、前記被覆材料は形成された膜 2 1 上に被覆として残存し、当該膜 2 1 の表面の一部を溶解してこの膜上に多孔性表面を提供する。

前記熱帯 1 4 の下部には、環状冷却流体の流路 1 9 を通してポンプで送られる。冷却帯 1 8 が存在する。ここで冷却流体は低温の大豆油であっても良く、一定速度で冷却流路 1 9 を通してポンプで送られる。また、この溶媒または冷却流体は外気とは接さない。冷却流路 1 9 の内壁は前記冷却流体が通過する連なった開孔 2 0 を有する。押出ヘッド 1 0 の真下にはここで押出された膜 2 1 を受容する収集部がある。

本発明の一態様による押出ダイ組立品 3 0 は、第 2 図ないし第 5 図に示されており、ユニオン継手 3 3 によって連結された上部即ち溶融ダイ部 3 1 および下部即ち冷却ダイ部 3 2 から構成されている。

Fig. 3 に拡大スケールで示された前記溶融ダイ部 3 1 は、膜を形成する液厚溶液を受容する流入口 3 5、および被覆流体を受容する流入口 3 6 が穿設された胴体部 3 4 を有する。この胴体部は中央部 3 7 を有し、その上端には中空部形成流

特表平3-502180 (5)

細の管48では、ネックダウン比（前記管48の底部における溶融液厚溶波と最終形成織維の径の比）が2.1～1である。このネックダウン比は1:4～10:1の範囲であり得る。

前記被覆流体の流入口36は、前記胴体部34の底部にある凹部および前記ダイプレート50の底部にある凹部によって形成された環状のチャンバー52に繋る被覆流体の流送路51に至る。被覆流体は、チャンバー52からダイプレート50に形成された流路53に射出されるが、この流路53は前記ダイプレート50の底部およびリングプレート51の間の環状のチャンバー54に出口を有する。

前記被覆流体の流入口35は、ノズル42の外表面に形成された環状のチャンバー46に繋る被覆液の流送路45に至る。被覆液はチャンバー46から流路47に射出されるが、この流路47はノズル42の外表面およびダイプレート50に形成された凹部49の間で明確に仕切られた先細の環状織形成管48に至る出口を有する。

Fig.3および5で見るように、織成管48は上方円錐部48aおよび下方円錐部48bを有する。この上方円錐部48aは、下方円錐部48bより垂直方向に對してより大きな角度で傾斜している。本例では、前記上方部の傾斜角が軸から30°～80°であり、前記下方部の傾斜角が軸から1°～10°である。本発明の好みの様では、軸からの傾斜角がノズル42の上方部において45°、ダイプレート50の上方部において50°、ノズル42の下方部において3°、リングプレート50の下方部において5°である。先

記リングプレート51はボルト55で胴体部34に固定されている。“O”リング56はリングプレート51、ダイプレート50、および胴体部34の間を密封しており、そして“O”リング57はダイプレート50および胴体部34の間を密封している。リングプレート51の軸部59の中央部58は、前記中空部流体によって中空形状をとどめられ、また前記被覆流体によってコートされた成形織維を受容する。

Fig.4に拡大して示された前記冷却管部32は、胴体部60とボルト62によってこれに固定された連結プレート61とを有する。“O”リング63は、胴体部60およびプレート61の間を密封する。胴体部60では、冷却流体の流入口64が、前記胴体部60に設けられた凹部66によって形成された冷却流体チャンバー65に至るようになっている。

前記凹部66には、軸状内腔68を有する冷却オイルディフューザー67がある。流路69はチャンバー65を内腔6

8に連結させる。

“O”リング70は胴体部60についてディフューザー67を密封し、“O”リング71は連結プレート61についてディフューザー67を密封する。ディフューザー67の内腔68は胴体部60の内腔72に繋り、これはさらに射出管74の内腔73に繋る。

Fig.5は前記射出ノズル42の拡大図である。この射出ノズル42は、本例において、針80が多数の突起81を有するように修飾され、この突起81は針80自身をチャンバー48の自動的に中心に置くように機能する。

Fig.6に示された押出ライン図は、膜形成溶液即ち被覆液を具備する浴波槽90を包含する。浴波槽90の周囲には、ライン92および93によって加熱オイル系（図示せず）に連結した加熱ジャケット91がある。浴波槽90からの被覆液は、ギヤポンプ96によりライン94およびバルブ95中に流出する。前記ギヤポンプ96より、この被覆液はライン99および100によって加熱オイル系に連結した加熱ジャケット98を有するフィルター97を通過する。このフィルター97の下流で、被覆液のライン94は、四本のライン94a、94b、94cおよび94dに分岐し、夫々押出ダイヘッド101、102、103および104に至る。各押出ダイヘッドは、Fig.3に開示して詳しく記載された浴波槽105およびFig.4に開示して詳しく記載された冷却管106を有する。直線107は、ダイヘッド101、102、103および104から押出された成形中空織維を示してい

る。この中空織維はリール上に巻き付けられる（図示せず）。

冷却流体を有する管108は、ライン110および111によって加熱オイル系に連結した加熱ジャケット109を具備する。冷却流体は、ギヤポンプ114によりライン112およびバルブ113中に引き抜かれる。ポンプ114の下流において前記ライン112は四つのライン112a、112b、112cおよび112dに分岐し、前記ダイヘッド101、102、103および104の各冷却管部分106に至る。前記冷却流体は、この冷却管部分106を通過した後レザーバー117に集められ、ライン118を通って管108に戻る。

中空部形成流体は、ライン119およびバルブ120を通って導入される。バルブ120の下流においてライン119はライン121、122、123および124に分岐し、前記ダイヘッド101、102、103および104の各浴波槽部分105に至る。

この装置の種々のパイプ類は隔離されており、全てのバルーメータはマイクロプロセッサーによって制御されている。

発明を実施するための最も良の形態

ここで、多孔性中空織維の製造に関して、本発明をさらに記載する。

実施例1

ポリプロピレンのペレット2600g、テリクN2(TERIC 32)7300g、および酸化防止剤エタノックス330（Ethanox 330、エタノックスおよびテリクは登録商標）を混合後さらに加熱

特表平3-502180 (6)

平均細孔径	0.20±0.07
50KPa 下での水通過率	> 40cc/㎠/s
降伏力	0.8 N
破断力	1.0 N
破断伸び	>150%
表面細孔幅 (公称)	1.50±0.05

上記のように形成された繊維の構造は、一般的にレース状であった。

このレース構造において、セル (cell) や細孔 (pores) のような先行技術の既に記述に使われた用語を用いてその精密な性質を記述することはできない。米国特許第4,519,909号のような先行技術において、セルは球形に開き、細孔は円筒形に開く。ある点では、一つの空洞が他の交差するレース構造の部分が“セル”に相当し得るもので、実際の交差自身は“細孔”に相当する。位相幾何学的には、このようなレース構造の“セル”は近接する球体に開き、“細孔”とは相互の交差によって形成される円に開く。一方、先行技術においてセルとは分離した球に開き、細孔とは連結した円筒形に開く。

このような“細孔”および“セル”と同様に、レース構造はセルより大きな空洞である気泡を有し、これらはかなり多くの“セル”と連結している。このレース構造は、該気泡間の空間を占めている。

典型的なレース構造は、0.1~5 μm の間にある実質上球形の“セル”を有し得る。これはこのセルと相互に連結して

することにより液厚浴液 (dope) を形成した。テリク N2 は、ノルフェノキシエトキシエタノールである。この液厚浴液の温度は減圧下で搅拌しながら 220℃ で高くなり、確実に該混合物が均一になるようにした。その後該液厚浴液を温度 220℃ で前記四層流路を有するダイを通して押出した。

混合中前記浴液槽 9.0 は -96KPa の減圧下に保たれ、また前記オイル加熱系は 245℃ に維持された。浴液槽 9.0 の温度が 160℃ にならざるとき混合を開始した。以上の混合および加熱時間は 245 分間であった。押出中、前記中空部形成要素ガスを 200KPa に維持した。前記フィルター 9.7 は細孔の平均径が 20 μm であり、フィルター前後の圧力降下は 50KPa であった。

中空部形成流体として窒素を、被覆流体および冷却流体として大豆油を使用した。前記液厚浴液の流速は 22cc/sin、中空部形成流体用ポンプの流速は 7.6cc/min、被覆流体用ポンプの流速は 5.0cc/min、および冷却流体用ポンプの流速は 1750cc/min、であった。

前記浴液の液縮前における該繊維の充実度 (circularity) は 95% で、破断伸びは 175% であった。この浴液の液縮後ににおける該繊維の物性の特徴は以下の通りであった。

細孔	340 ± 0.07
外径	640 ± 0.07
充実度	
真円度 (concentricity)	
バブルポイント	> 170KPa
0.16±0.07 以上の細孔比率	> 50%

いる 0.1~5 μm の実質上円形の“細孔”を有する。この“細孔”もまた、前記セルを約 8~20 μm の気泡に連結する。水通過性試験では、外部から中空部への典型的な繊維の通過率が中空部から外部への通過率の 3 分の 1 であることが示された。

ポリプロピレン/テリク N2 (TERIC N2) 溶液に関して本発明を説明してきたが、本発明がそれらに限定されないことが理解されるべきである。ヒマシ油を含むまたは含まない大豆油を、共浴媒 (co-solution) として前記浴液に加えてもよい。また、テリク N2 に代わって、シンプロラム 3512 (SYNPROLLAH 3512) または BRIJ 92 が使用され得る。浴媒は前記被覆流体に加えてもよい。

表面細孔の体積は、温度調節および前記被覆流体の組成変化の両方によってなされ得る。細孔が軸方向に延伸され、且つ半径方向および円周方向に対称である膜が調製され得る。表面の多孔度は、半径の多孔性において、“スキン (skin)”の状態から半径方向に完全に等方性があるよう変化し得るもので、更に膜の残部よりも多孔性である表面を有する状態 (逆に非対称性) まで変化し得る。

押出工程中、前記被覆流体は前記浴液ポリマー溶液とかなり混合する。これは該被覆流体がないときに、前記冷却流体が混合する場合に比べかなりの程度で混合する。前記被覆流体は、膜の表面多孔度を調節する。この熱被覆流体は、冷却流体の液厚浴液に対する熱的効果を改善する。前記被覆流体は、分離され共押出されるが、前記の膜の押出および冷却共

押出の一部ではない。

該構造形成の正確な機構は明らかではないが、液相-液相二連続系は、二つの分離層になるための十分な時間が維持されるならば形成されるようである。この工程の間、前記系が形成され、レース構造ができ、引き続き相互に連結した細孔を有する略球形のセル段階が起こり得る。ここで使われるポリマーおよび浴液混合物にとって前記セルの大きさの範囲は、冷却速度およびポリマーの多い相と少ない相との間の界面における表面張力に依存する。一方、該細孔の大きさは冷却速度と若干ポリマーの分子量にも依存する。

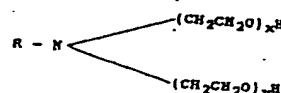
前記繊維は、前記冷却流体とはかなり異なった直線速度で冷却管内を移動することが注目される。延伸された繊維は、前記冷却流体の平均速度に比べ 3~4 倍速い速度で移動する。このような平均速度で計算された速度差は、該繊維が冷却流体の最高速度の約 2 倍の速度で移動することを意味する。上記冷却流体の平均および最高速度は、繊維が存在しない速度として考えられている。

上記実施例は中空部形成流体として窒素を使う場合について言及しているが、どのような飽和蒸気でも幅広く液体として使用可能である。窒素 (または飽和蒸気) が使用されるとき、中空部表面の細孔を小さくし、より非対称性が生ずるような効果がある。飽和蒸気の使用は冷却時に細孔内で蒸気が凝縮し、前記冷却流体が多孔性壁を通過できるようになるであろう特性を有する。また固化した膜に対してある程度の機械的な圧縮を及ぼすであろう特性を有する。

本発明に好ましい熱可塑性ポリマーはポリプロピレンであるが、以下のポリマーを使うこともできる。

- (a) ポリブチレン
- (b) ポリニッファ化ビニリデン
- (c) ポリニ氷化ビニリデン
- (d) ポリアミド
- (e) ポリ塩化ビニル
- (f) ポリスチレン
- (g) ポリメタクリル酸メチル
- (h) ポリ酸化フェニレン
- (i) ポリテレフタル酸エチレン
- (j) ポリアクリロニトリル

(6) 脱殻セルロース
テリクN2とは別に、使用可能な別の浴媒には下記一般式で表されるアミンエトキシレートのシンプロラム35X2(SYMPROL 35X2)がある。



この化学式において $x + y = 2 \sim 50$ であり、そして R は C_{11} 、
および C_{13} の脂肪基混合物 (C_{11} と C_{13} の比がおよそ 70:30)
で、該混合物の半分が直鎖状構造で残りの半分が分枝状構
造である。シンプロラム 35X2 の場合は、 $x + y = 2$ である。
また別の使用可能な系樹にはポリオキシエチレン (2) すな

冷却流体として使用され得る。この中空部形成流体は大豆油および空素のような不活性ガス等幅広い範囲の物質から選ぶことができる。水はこの冷却流体として使われ得る。このような中空部形成流体、被覆流体および冷却流体として使うことのできる他の物質には、以下のものが含まれる。

- (a) パラフィン油
- (b) 落花生油
- (c) 胡麻油
- (d) ガレコ油 (boleko oil)
- (e) カラシの油
- (f) オリーブ油
- (g) セネカ油 (seneca oil)
- (h) ココナッツ油
- (i) コーヒー油
- (j) 菜種油
- (k) コーン油
- (l) 穀実油
- (m) グリセリン
- (n) トリオレイン酸グリセリル
- (o) トリミリスチン
- (p) ジョジョバ油 (jojoba oil)
- (q) マカッサ-油 (macassar oil)
- (r) ニーム油 (neem oil)
- (s) ヒマシ油
- (t) 茄根根油 (orris root oil)

特表平3-502180 (7)

ルアルコールのBR1192がある。本発明の方法を実施するのに使用可能な他の溶媒には以下のものが含まれる。

(a) テリク17A2 (TERIC 17A2) のようなセチル -オレイルアルコールのエチルオキシレート化誘導体

(b) テリクT2 (TERIC T2) のようなエチレンオキサイドとトルオイルとの結合物

(c) テリク124 (TERIC124) のような高分子量脂肪酸から自己乳化 (self-emulsifying) 誘導体

(d) モノオレイン酸ソルビタン

(e) モノステアリン酸ソルビタン

(f) セスキオレイン酸ソルビタン

(g) POEヘキシタン脂肪酸エステル

(h) アトラス G-70140 (ATRAS G-70140) のようなPOEセチルオレイルアルコール

(i) アトマー 685 (ATHER685) 非イオン界面活性剤

(j) POE(2) セチルアルコール

(k) POE(2) ステアリルアルコール

(l) シラソル EN-MB (CIRRASOL EN-MB) およびシラソル EN-MP (CIRRASOL EN-MP) のようなPOE脂肪アルコール

(m) レネクックス 702 (RENEX702) のようなPOE(2) 合成一級C₁₂ / C₁₄ アルコール、が含まれる。

アトラス(ATRAS)、アトマー(ATHER)、シラソル(CIRRASOL)、およびレネクックス(RENEX)は登録商標である。

これらと同じ物質が、前記被覆流体、中空部流体、または

(u) ベニ油

(v) オレイン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、アラキニン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、バクセン酸、以上のグリセリンエステル、と以上のナトリウム塩、カリウム塩、およびカルシウム塩との混合物

(v) ジオクチルフタレートおよび
一ルによる他のフタル酸エステル

実験例2
ヘキストボリプロピレンPPH1060F (Hoechst polypropylene PPH1060F) 5.2kgを、改性防止剤エタノックス330 0.2kgを含むテリクE2 14.6kg中で溶解し、中空部形成液体、被覆液体、および冷却液体として大豆油を用いて温度230°Cで押出した。この冷却液体の温度は21.1°Cであった。

この椎体の大きさは、中空部径 $332\mu\text{m}$ 、外径 $671\mu\text{m}$ であった。

最終成形繊維は、98kPaにおいて 106at/a/s/a/s、398kPaにおいて 387at/a/s/a/s、599kPaにおいて 478at/a/s/a/sの水通過率を有した。その細孔の平均寸法は 0.301 μ mで、0.18 μ mより大きい細孔が90.7%を占めた。

實施例 3

ヘキストボリプロビレンPPM1050F 5.2kgを、改化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴うテリクN2 14.8 kg中で溶解し、中空部形成液体、被覆液体、および冷却液体として大豆油を用いて温度 230°Cで伸出した。この冷却液体の温度は 29.9°C

特表平3-502180 (8)

この繊維の大きさは、中空部径 $324\mu\text{m}$ 、外径 $652\mu\text{m}$ であった。

この繊維の大きさは、中空部径 $324\mu\text{m}$ 、外径 $652\mu\text{m}$ であった。

最終成形繊維は、 98kPa において $126\text{ml/min}/\text{g}$ 、 398kPa において $480\text{ml/min}/\text{g}$ 、 599kPa において $543\text{ml/min}/\text{g}$ の水透過率を有した。その細孔の平均寸法は $0.380\mu\text{m}$ で、 $0.16\mu\text{m}$ より大きい細孔が 95.2% を占めた。

実施例4

ヘキストボリプロピレンPPN1060F 5.2kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴うテリクN2 14.6 kg中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 230°C で押出した。この冷却流体の温度は 31.7°C であった。

この繊維の大きさは、中空部径 $323\mu\text{m}$ 、外径 $640\mu\text{m}$ であった。

最終成形繊維は、 95kPa において $94\text{ml/min}/\text{g}$ 、 398kPa において $330\text{ml/min}/\text{g}$ 、 598kPa において $448\text{ml/min}/\text{g}$ の水透過率を有した。その細孔の平均寸法は $0.310\mu\text{m}$ で、 $0.16\mu\text{m}$ より大きい細孔が 87.9% を占めた。

実施例5

ヘキストボリプロピレンPPN1060F 5.2kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴うテリクN2 14.6 kg中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 230°C で押出した。この冷却流体の温度は 31.8°C であった。

μm であった。

最終成形繊維は、 95kPa で $88\text{ml/min}/\text{g}$ 、 402kPa で $288\text{ml/min}/\text{g}$ 、 600kPa で $347\text{ml/min}/\text{g}$ の水透過率を有した。その細孔の平均寸法は $0.270\mu\text{m}$ で、 $0.16\mu\text{m}$ より大きい細孔が 80.1% を占めた。

実施例6

ヘキストボリプロピレンPPN1060F 5.2kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴うテリクN2 14.6 kg中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 230°C で押出した。この冷却流体の温度は 31.5°C であった。

この繊維の名目上の大きさは中空部径 $310\mu\text{m}$ 、外径 $599\mu\text{m}$ であった。

最終成形繊維は、 95kPa において $52\text{ml/min}/\text{g}$ 、 397kPa において $241\text{ml/min}/\text{g}$ 、 598kPa において $305\text{ml/min}/\text{g}$ の水透過率を有した。その細孔の平均寸法は $0.322\mu\text{m}$ で、 $0.16\mu\text{m}$ より大きい細孔が 65.7% を占めた。

実施例7

シェルボリプロピレンLY6100 5.2kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴う大豆油 9.8kgとヒマシ油 4.8kgの混合物中で溶解し、これを中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 195°C で押出した。この冷却流体の温度は 26.2°C であった。

この繊維の名目上の大きさは中空部径 $320\mu\text{m}$ 、外径 $650\mu\text{m}$ であった。

この繊維の大きさは、中空部径 $320\mu\text{m}$ 、外径 $627\mu\text{m}$ であった。

最終成形繊維は、 98kPa において $80\text{ml/min}/\text{g}$ 、 399kPa において $288\text{ml/min}/\text{g}$ 、 600kPa において $393\text{ml/min}/\text{g}$ の水透過率を有した。その細孔の平均寸法は $0.260\mu\text{m}$ で、 $0.16\mu\text{m}$ より大きい細孔が 80.9% を占めた。

実施例8

ヘキストボリプロピレンPPN1060F 5.2kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴うテリクN2 14.6 kg中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 230°C で押出した。この冷却流体の温度は 30.5°C であった。

この繊維の大きさは、中空部径 $325\mu\text{m}$ 、外径 $642\mu\text{m}$ であった。

最終成形繊維は、 98kPa において $73\text{ml/min}/\text{g}$ 、 399kPa において $288\text{ml/min}/\text{g}$ 、 800kPa において $393\text{ml/min}/\text{g}$ の水透過率を有した。その細孔の平均寸法は $0.260\mu\text{m}$ で、 $0.16\mu\text{m}$ より大きい細孔が 80.9% を占めた。

実施例9

ヘキストボリプロピレンPPN1060F 6.75 kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.25 kgを伴うテリクN2 18.25 kg中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 230°C で押出した。この冷却流体の温度は、 30.1°C であった。

この繊維の名目上の大きさは中空部径 $320\mu\text{m}$ 、外径 $650\mu\text{m}$

最終成形繊維はバブルポイント 175kPa を有し、その細孔の平均寸法は $0.3\mu\text{m}$ で、 $0.16\mu\text{m}$ より大きい細孔が 87.4% を占めた。

実施例10

ヘキストボリプロピレンPPR1070 5.2 kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴う大豆油 9.8kg およびヒマシ油 4.8kg の混合物中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 197°C で押出した。この冷却流体の温度は 26.0°C であった。

この繊維の名目上の大きさは中空部径 $320\mu\text{m}$ 、外径 $650\mu\text{m}$ であった。

最終成形繊維はバブルポイント 133kPa を有し、その細孔の平均寸法は $0.45\mu\text{m}$ で、 $0.16\mu\text{m}$ より大きい細孔が 100% を占めた。

実施例11

ヘキストボリプロピレンPPR1060F 5.2kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴う大豆油 10.8kg およびヒマシ油 5.0 kg の混合物中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 186°C で押出した。この冷却流体の温度は 27.5°C であった。

この繊維の名目上の大きさは中空部径 $320\mu\text{m}$ 、外径 $650\mu\text{m}$ であった。

最終成形繊維はバブルポイント 245kPa を有し、その細孔の平均寸法は $0.19\mu\text{m}$ で、 $0.16\mu\text{m}$ より大きい細孔が 86.2% を占めた。

実施例12

ヘキストポリブコビレンPPN1070 5.2 kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴うテリクN21 4.6 kg中に溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 196°Cで押出した。この冷却流体の温度は25.4°Cであった。

この繊維の名目上の大きさは中空部径 320 μm、外径 650 μmであった。

最終成形繊維はバブルポイント140kPaを有し、その細孔の平均寸法は0.24 μmで、0.16 μmより大きい細孔が89.6%を占めた。

実施例13

ヘキストポリブロビレンPPN1070 4.8 kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴うテリクN2 15.0 kg中に溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 196°Cで押出した。この冷却流体の温度は20.7°Cであった。

この繊維の名目上の大きさは中空部径 320 μm、外径 650 μmであった。

最終成形繊維はバブルポイント175kPaを有し、その細孔の平均寸法は0.23 μmで、0.16 μmより大きい細孔が82.8%を占めた。

実施例14

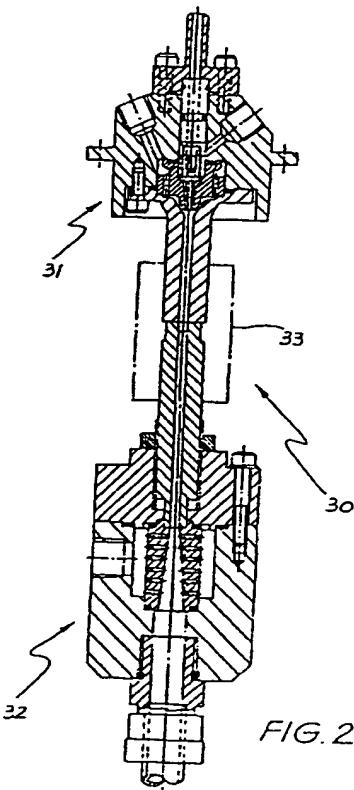
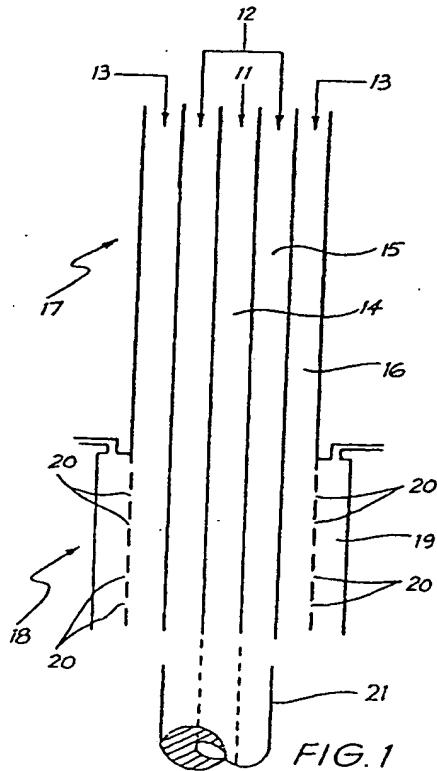
ヘキストポリブロビレンPPN1060F 4.8kgを、酸化防止剤エタノックスS30 0.2 kgを伴うこれを中空部形成流体、

特表平3-502180 (9)

被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 238°Cで押出した。この冷却流体の温度は21.4°Cであった。

この繊維の名目上の大きさは中空部径 320 μm、外径 650 μmであった。

最終的な繊維はバブルポイント280kPaを有し、その細孔の平均寸法は0.18 μmで、0.16 μmより大きい細孔が83.4%を占めた。



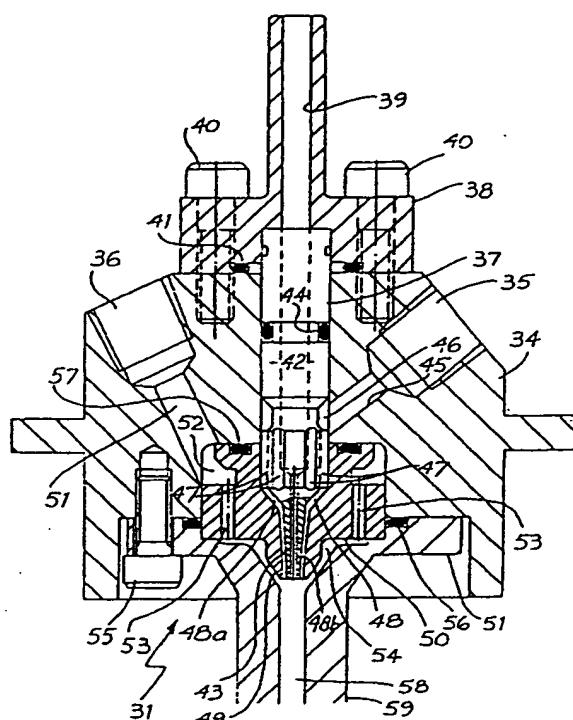


FIG. 3

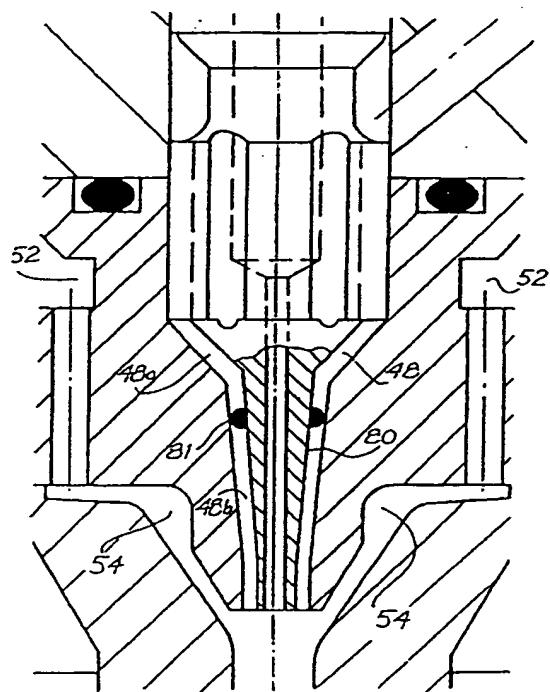
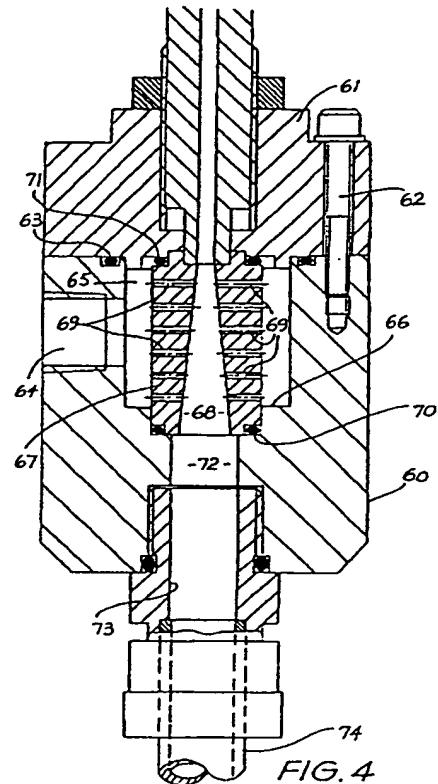
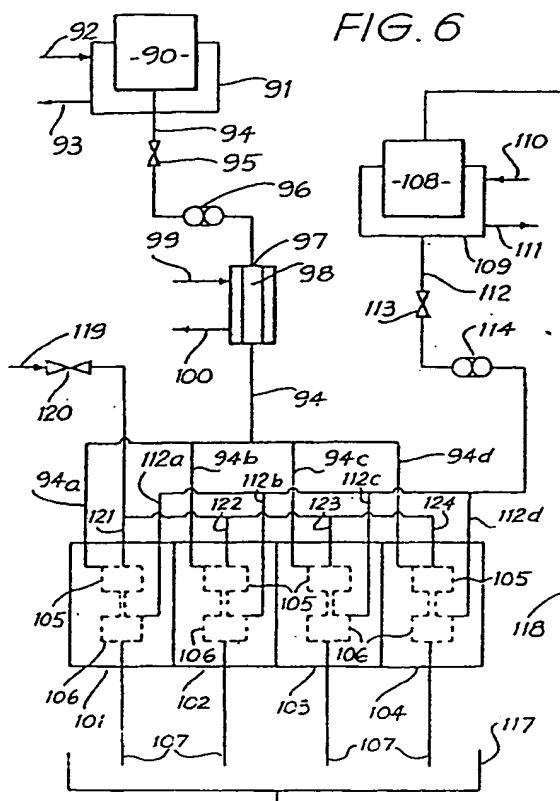


FIG. 5



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.